

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Dezember 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/096964 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 10/10,
4/00, 2/01, 4/06, 4/12, 4/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/05731

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Mai 2002 (24.05.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 25 583.7 25. Mai 2001 (25.05.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

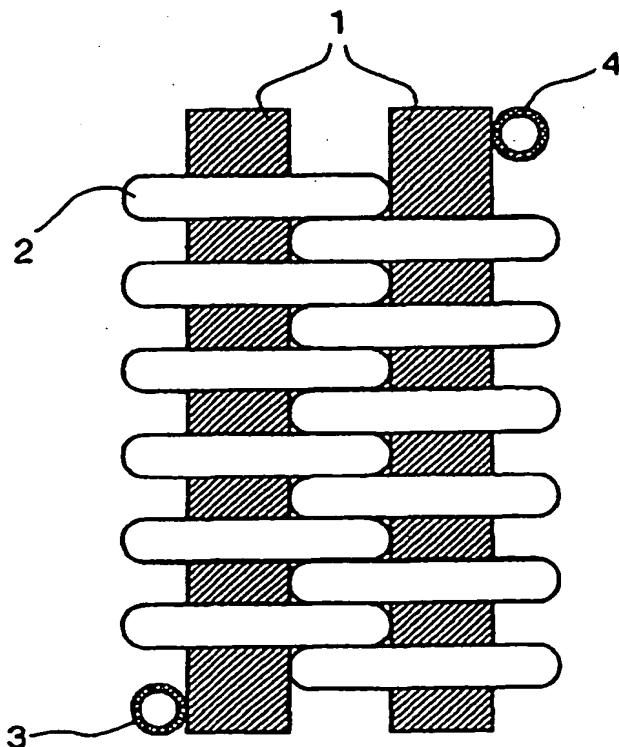
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÜFFER, Stephan
[DE/DE]; Luitpoldstr. 19, 67063 Ludwigshafen (DE).
RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grün-
stadt (DE). LANG, Gabriele [DE/DE]; Eichendorffstr.
41, 68167 Mannheim (DE). KREMESKÖTTER, Jens
[DE/DE]; B 6.10, 68159 Mannheim (DE). STÖCKEL-
MANN, Elmar [DE/DE]; Westring 54, 67269 Grünstadt
(DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HOMOPOLYMERS AND COPOLYMERS OF ISOBUTENE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOMO- UND COPOLYMEREN DES ISOBUTENS



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing homopolymers and copolymers of isobutene by the continuous cationic polymerization of isobutene or mixtures of isobutene with ethylenically unsaturated comonomers in the presence of an initiator system comprising: i) a Lewis acid selected among covalent metal-halogen compounds and covalent semimetal-halogen compounds; ii) at least one aprotic organic compound (I) having at least one functional group (FG) which, under polymerization conditions, forms a carbocation or a cationogenic complex with the Lewis acid, in an organic solvent that is inert to the Lewis acid. The inventive method is characterized in that the polymerization is carried out in a tubular continuous flow reactor that has a number of bends with an alternating bending direction.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolymeren des Isobutens durch kontinuierliche kationische Polymerisation von Isobuten oder Mischungen von Isobuten mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren in Gegenwart eines Initiatorsystems umfassend: i) eine Lewis-Säure, ausgewählt unter kovalenten Metall-Halogen-Verbindungen und kovalenten Halbmetall-Halogen-Verbindungen, ii) wenigstens eine aprotische organische Verbindung I mit wenigstens einer funktionellen Gruppe FG, die unter Polymerisationsbedingungen mit der Lewis-säure ein Carbokation oder einen kationogenen Komplex bildet in einem gegenüber der Lewis-säure inerten organischen Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet,

dass man die Polymerisation in einem rohrförmigen Durchflussreaktor durchführt, der mehrere Krümmungen mit alternierender Krümmungsrichtung aufweist

WO 02/096964 A2



(74) **Anwälte:** KINZEBACH, Werner usw.; Reistötter.
Kinzebach & Partner, Sternwartstr. 4, 81679 München
(DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolymeren des Isobutens

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolymeren des Isobutens durch kationische Polymerisation von Isobuten oder Mischungen von Isobuten mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, die unter den Bedingungen einer kationischen Polymerisation mit Isobuten copolymerisieren.

Polyisobuten und seine Copolymere finden in vielfältiger Weise Verwendung, beispielsweise zur Herstellung von Kraftstoff- und Schmierstoff-Additiven, als Elastomere, als Klebstoffe oder Kleberohstoffe, als Grundbestandteil von Dichtungs- und Versiegelungsmassen, in Beschichtungssystemen, insbesondere solchen mit einer Barrierewirkung für Wasserdampf sowie in Kaugummimassen. Blockcopolymere des Isobutens mit vinylaromatischen Monomeren zeichnen sich beispielsweise durch ihre Elastomer-Eigenschaften und ihre hohe Gasdichte aus.

Die kationische Polymerisation von Isobuten erfolgt häufig durch Bortrifluorid-Katalyse, insbesondere durch Polymerisation von Isobuten in Gegenwart von Bortrifluorid-Komplex-Katalysatoren. Verfahren hierzu sind im Stand der Technik umfassend beschrieben (siehe beispielsweise DE-A 27 02 604, EP-A 145 235, EP-A 481 297, EP-A 671 419, EP-A 628 575, EP-A 807 641 und WO 99/31151).

Kennedy et al. beschreibt die Homo- und Copolymerisation von Isobuten unter den Bedingungen einer sogenannten "lebenden kationischen Polymerisation" (siehe J.P. Kennedy et al. in US 4,946,899, US 4,327,201, US 5,169,914, EP-A 206 756, EP-A 265 053, sowie umfassend in J.P. Kennedy, B. Ivan, "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering", Oxford University Press, New York 1991). Das zur kationischen Polymerisation eingesetzte Initiatorsystem umfasst in der Regel wenigstens ein Lewis-saures Metallhalogenid als Katalysator und wenigstens eine organische Verbindung, die mit der Lewis-Säure unter den Reaktionsbedingungen ein Carbokation oder einen kationogenen Komplex bildet.

Obwohl die "lebende kationische Polymerisation" zu Polymerisaten mit erhöhter molekularer Einheitlichkeit führt und überdies im Unterschied zur Bortrifluorid-Komplex-Katalyse auch die gezielte Herstellung von Blockcopolymeren und von terminal funktionali-

sierten Polymeren erlaubt, hat sie bislang nur akademische Bedeutung erlangt. Dies ist vermutlich zum einen auf ihre schwierige Beherrschbarkeit und zum anderen auf ihre hohe Anforderung an die Reinheit der eingesetzten Reagenzien zurückzuführen.

5

Die lebende kationische Polymerisation wird aufgrund ihrer schwierigen Beherrschbarkeit üblicherweise als Batch-Verfahren durchgeführt. Als Reaktionsgefäße verwendet man die hierfür üblichen Rührkessel. Ausserdem schlagen die älteren deutschen Pa-

10 tentanmeldungen P10061715.8 und P10061727.1 die Verwendung von üblichen, helical gewickelten Rohrreaktoren, wie sie beispielsweise auch bei der Polymerisation von Isobuten unter Bortrifluorid-Katalyse eingesetzt werden, für eine kontinuierliche Ausgestaltung des Verfahrens vor.

15

Eigene Versuch der Anmelderin haben gezeigt, dass die molekulare Einheitlichkeit der durch lebende kationische Polymerisation erhaltenen Polymere, insbesondere bei einer kontinuierlichen Reaktionsführung zu wünschen übrig lässt. Da die molekulare Einheit-

20 lichkeit ein wichtiges Qualitätskriterium für Homo- und Copolymeren des Isobutens ist, lag somit der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung dieser Polymere bereitzustellen.

25 Diese Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, dass man Isobuten oder Mischungen von Isobuten mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren in Gegenwart eines für die lebende kationische Polymerisation geeigneten Initiatorsystems kontinuierlich in einem Wendelrohrreaktor polymerisiert.

30

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolymeren des Isobutens durch kontinuierliche kationische Polymerisation von Isobuten oder Mischungen von Isobuten mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren in Gegen-

35 wart eines Initiatorsystems umfassend:

- i) eine Lewis-Säure, ausgewählt unter kovalenten Metall-Halogen-Verbindungen und kovalenten Halbmetall-Halogen-Verbindungen,
- 40 ii) wenigstens eine aprotische organische Verbindung I mit wenigstens einer funktionellen Gruppe FG, die unter Polymerisationsbedingungen mit der Lewis-Säure ein Carbokation oder einen kationogenen Komplex bildet

45

in einem gegenüber der Lewis-Säure inerten organischen Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in einem Wendelrohrreaktor durchführt.

- 5 Wendelrohrreaktoren sind aus der WO 98/08602 bekannt, auf die hiermit wegen weiterer Details Bezug genommen wird. Unter einem Wendelrohrreaktor versteht der Fachmann einen gekrümmten, rohrförmigen Durchflussreaktor mit im wesentlichen kreisförmigem oder ellipsoidem (Rohr)Querschnitt, der dadurch gekennzeichnet ist, 10 daß er (bzw. das Reaktionsrohr) mehrere, vorzugsweise unmittelbar aufeinanderfolgende, Krümmungen mit alternierender Krümmungsrichtung aufweist. Eine Umkehr der Krümmungsrichtung erfolgt vorzugsweise spätestens dann, wenn die ab Beginn einer Krümmung durchlaufene Strecke des Schwerpunktes der Rohrquerschnittsfläche das 15 200-fache des Rohrdurchmessers beträgt. Die Krümmung kann bis zu drei Umläufe um die Krümmungsachse umfassen.

Unter Rohrdurchmesser ist bei ellipsoidem Querschnitt des Reaktors der Mittelwert zwischen großer und kleiner Achse zu verstehen. 20

- Unter Krümmungen mit alternierender Krümmungsrichtung ist hier eine Abfolge von gekrümmten Rohrsegmenten zu verstehen, wobei das jeweils nächste Rohrsegment (Abschnitt des Rohres zwischen zwei 25 aufeinanderfolgenden Krümmungsumkehrungen, z.B. die Abschnitte zwischen zwei Achsenschnittpunkten in den Fig. 1 bis 4 der WO 98/08602) in eine andere, vorzugsweise die entgegengesetzte Richtung des vorhergehenden führt, d.h. es erfolgt mit jedem gekrümmten Rohrsegment eine Umkehr der Krümmungsrichtung.

- 30 Vorzugsweise erfolgt die Umkehr der Krümmungsrichtung spätestens dann, wenn die ab Beginn einer Krümmung durchlaufene Strecke des Schwerpunkts der Rohrquerschnittsfläche das 150-fache, insbesondere 100-fache, vorzugsweise 80-fache, besonders bevorzugt das 35 50-fache, 30-fache oder 25-fache des Rohrdurchmessers beträgt. Diese Strecke beträgt im allgemeinen mindestens das 5-fache des Rohrdurchmessers und insbesondere liegt sie im Bereich des 10- bis 150-fachen, insbesondere 10- bis 100-fachen, vorzugsweise 10- bis 80-fachen und besonders bevorzugt 10- bis 50-fachen, 10- bis 40 40-fachen oder 10- bis 30-fachen des Rohrdurchmessers.

- Eine Krümmung kann nicht nur einen Teilumlauf, sondern auch einen und bis zu zwei oder drei Umläufe um die Krümmungsachse umfassen. Der Winkel, den der Normalvektor der Hauptströmungsrichtung einer 45 Krümmung bis zur Änderung der Krümmungsrichtung überstreicht, ist

somit im allgemeinen 1080°, vorzugsweise 720° und besonders bevorzugt 360°.

Vorzugsweise handelt es sich um im wesentlichen sinusoidale Krümmungen. Unter sinusoidalen Krümmungen sind im vorliegenden Fall alle Arten von, vorzugsweise periodisch wiederkehrenden, Krümmungen im wesentlichen in einer Ebene zu verstehen. Die folgende Beschreibung bezieht sich auf den Graphen (sinusoidalen Krümmungskurve), der den Verlauf des Schwerpunkts des Rohrdurchmessers des gekrümmten Rohres beschreibt. Das Verhältnis von Krümmungsamplitude (grösster Abstand des Graphen zu einer durch zwei benachbarte Wendepunkte des Graphen führenden Gerade) zu Periodenlänge/4 (=halber Abstand zwischen zwei Krümmungsumkehrpunkten, bzw. Wendepunkten der sinusoidalen Krümmungskurve) kann in einem breiten Bereich liegen. Vorzugsweise liegt es jedoch im Bereich von 5:1 bis 1:50, insbesondere 3:1 bis 1:5 und besonders bevorzugt ist es 1:1. Erfindungsgemäss werden dabei sowohl Krümmungen erfaßt, bei denen die Tangente im Wendepunkt einen von 90° verschiedenen Winkel mit der durch die Wendepunkte führenden Gerade bildet, sondern auch solche, bei denen der erwähnte Winkel 90° ist, d.h. aneinandergereihte halbkreisförmige Rohrsegmente, die besonders bevorzugt sind.

Der Krümmungsradius der gekrümmten Rohrsegmente beträgt vorzugsweise das 0,5- bis 100-fache, vorzugsweise das 1- bis 80-, 2- bis 50- oder 2- bis 20-fache des Durchmessers der Rohrquerschnittsfläche.

Die Abmessungen des Reaktors sind im allgemeinen so, daß das Verhältnis von Länge zu Durchmesser im Bereich von 100:1 bis 1000000:1, vorzugsweise 1000:1 bis 100000:1 bzw. 50000:1 liegt.

Gegebenenfalls kann eines oder mehrere der gekrümmten Rohrsegmente durch gerade Rohrsegmente verbunden sein. Das Verhältnis von gerader zu gekrümmter Rohrstrecke ist dann 5, vorzugsweise 2, insbesondere 1 und besonders bevorzugt 0,5 bzw. 0,25.

Der Wendelrohreaktor kann auch aus mehreren Reaktoreinheiten aufgebaut sein, wobei der Reaktor in jeder Einheit unterschiedliche Geometrie und/oder Abmessungen und/oder Krümmungsradien aufweisen kann.

Der Rohrquerschnitt des Reaktors ist vorzugsweise kreisförmig oder ellipsoid. Dazu zählen auch modifizierte kreisförmige oder ellipsoide Querschnitte, z.B. Querschnitte, die sich durch Runden der Ecken eines Quadrats oder eines Rechteckes ergeben. Im Falle

von Drallrohren ist die Grundform des Reaktorrohrs im wesentlichen kreisförmig oder ellipsoid.

Bei ellipsoidem Querschnitt liegt das Verhältnis von großer Halbachse zu kleiner Halbachse im allgemeinen im Bereich von 5:1 bis 1:1, insbesondere im Bereich von 2:1 bis 1:1.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens setzt man einen Wendelrohrreaktor ein, der von der eintretenden Strömung her gesehen, als aufsteigende und einlagige Rohrwicklung um mindestens zwei Achsen ausgebildet ist. Die Achsen können einen Winkel zueinander bilden, vorzugsweise sind sie jedoch im wesentlichen parallel. Diese Achsen können bei nicht selbsttragender Wicklung vorzugsweise durch Rohre oder Stäbe, die rund oder eckig sein können, realisiert werden. Der Begriff "Wicklung um mindestens zwei Achsen" wird hier nur zur Veranschaulichung gebraucht. Es ist nicht erforderlich, daß die Achsen bei der Anwendung auch realisiert werden, z.B. in Form von Rohren oder Stäben. Bei einer Wicklung um 2 parallele Achsen ergibt sich z.B. die in den Figuren 1, 2 und 5 gezeigte Anordnung. Wenn man eine Wicklung um mehrere, bevorzugt in einer Ebene angeordnete Achsen vornimmt, resultiert eine bandartige bzw. wandartige Ausgestaltung, wie in den Figuren 3 und 4 gezeigt.

Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens setzt man einen Wendelrohrreaktor ein, der als Wicklung um mehrere durch die Ecken eines Polygons, insbesondere eines gleichseitigen Polygons, und senkrecht zu dessen Fläche verlaufende im wesentlichen parallele Achsen ausgestaltet ist. Das Polygon kann eine gerade und vorzugsweise eine ungerade Anzahl von Ecken aufweisen, und zwar mindestens 3 oder 5 und vorzugsweise 7, 9 oder 11 (siehe auch Figuren 6 und 7). Eine polygonale Wicklung läßt sich durch Krümmungen entlang abgewinkelter, zu einem Polygon zusammengefügter Achsen (senkrecht zu den erwähnten vorzugsweise parallelen Achsen) verstehen.

Der Außenabstand der Achsen, um die die Wicklung geführt wird, kann in einem weiten Bereich variiert werden. Im allgemeinen beträgt er das 1- bis 10-fache, vorzugsweise 1- bis 5-fache und insbesondere 1- bis 3-fache des Durchmessers des Reaktorrohrs, wobei der einfache bis doppelte Abstand besonders bevorzugt ist.

Außerdem wird die Wicklung noch durch die Ganghöhe bestimmt. Sie beträgt im allgemeinen das 1- bis 10-fache, insbesondere das 1- bis 3-fache des Reaktordurchmessers (bei kreisförmigem Quer-

schnitt) bzw. bei ellipsoidem Reaktorquerschnitt der Achse, die in Gangrichtung zeigt.

Der Wendelrohrreaktor kann sowohl in geschlossener Bauart als
5 auch in offener Bauart ausgeführt sein. Unter einer geschlossenen Bauart versteht man, dass das Reaktorrohr eine in sich geschlossene Schlaufe bildet. Die Reaktionsmischung wird dabei durch geeignete Massnahmen im Kreis geführt. Die Edukte, Lösungsmittel und Initiatorsystem werden über entsprechende Vorrichtungen in
10 diesen Kreislauf eingeführt. In gleichem Maß wird die Reaktionsmischung kontinuierlich entnommen. Unter einer offenen Bauart versteht man dementsprechend, dass Edukte, Lösungsmittel und Initiatorsystem an einem Ende des Reaktorrohres eingespeist und an dem anderen Ende die Reaktionsmischung entnommen wird. Im erfindungsgemäßen Verfahren setzt man vorzugsweise Wendelrohrreaktoren
15 offener Bauart ein.

Der Wendelrohrreaktor kann aus Metall, einer Metall-Legierung, Glas oder einem Kunststoff gefertigt sein. Hier bestehen keinerlei Beschränkungen. Das Rohr muß lediglich beständig gegenüber
20 den Reaktionsteilnehmern und unter den Reaktionsbedingungen stabil sein. Wenn der Reaktor aus einem Kunststoff gefertigt ist, sind fluorhaltige Kunststoffe, z.B. Tetrafluorethylen, sowie Polyethylen, Polypropylen oder Polyvinylchlorid bevorzugt. Die
25 Rohre des Wendelrohrreaktors können auch eine Innenbeschichtung aufweisen. Beispiele für Innenbeschichtungen sind insbesondere fluorhaltige Kunststoffe, wie Tetrafluorethylen, Polyethylen oder Polypropylen. Außerdem kann das Rohrinne durch chemische Behandlung inertisiert sein, z.B. passiviert durch Behandlung mit
30 Salpetersäure, elektropoliert, mechanisch poliert oder galvanisch beschichtet z.B. Ni auf PTFE.

Zweckmäßigerweise weist der Wendelrohrreaktor entlang des gekrümmten Rohres an einer oder an mehreren Stellen Mittel zum Einspeisen von der Reaktanden, Katalysatoren, Lösungsmittel etc. sowie gegebenenfalls Mittel zur Reinigung, z.B. durch Verwendung von Molchsystemen, auf. Im allgemeinen sind entlang des gekrümmten Reaktors auch Meßstellen und Einrichtungen zur Probenahme vorgesehen. Ferner weist er Mittel zum Transport der Flüssigkeitsströme auf.
40

Häufig kombiniert man die Mittel zum Einspeisen der flüssigen Reaktanden mit geeigneten Mischvorrichtungen, z.B. statischen Mischern und/oder dynamischen Mischern. Derartige zum Mischen von
45 Flüssigkeiten geeignete Vorrichtungen sind dem Fachmann bekannt, z.B. aus H.-J. Henzler, "Continuous Mixing of Fluids", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th ed. on CD-Rom, Wiley, VCH

1997. Insbesondere bei den Reaktoren offener Bauart führt man die Reaktanden, vorzugsweise in Form einer Lösung in dem jeweiligen Lösungsmittel, über geeignete Vorrichtungen zum Mischen von Flüssigkeiten dem Reaktor zu.

5

Außerdem kann der Reaktor Pulsationsmittel, z.B. Pumpen, umfassen, um eine gepulste Reaktionsführung zu bewerkstelligen. Weiter kann zu Beginn oder an beliebiger Stelle entlang des gekrümmten Rohres eine Einrichtung vorgesehen sein, mit der, z.B. zum Zweck
10 einer Separierung, Gasblasen eines inerten Gases, wie Stickstoff und/oder Molche eingespeist werden können. Ferner können auf Teilsegmenten des gekrümmten Reaktors, die in der Regel 10 % der Reaktorstrecke nicht übersteigen, übliche Mischelemente vorgesehen sein, beispielsweise Füllkörper, statische oder dynamische
15 Mischer.

Der Reaktor umfaßt im allgemeinen auch Mittel zum Kühlen des Reaktionsmediums. Hierzu kann ein kühlbarer Behälter, der gegebenenfalls in Zonen unterteilt ist, brauchbar sein, der den Rohr-
20 reaktor ganz oder teilweise umschließt, um die Temperatur in der gewünschten Weise zu kontrollieren. Sofern der Reaktor um Stäbe gewickelt ist, ist es auch möglich, die Stäbe als Rohre auszugestalten und das Kühlmedium durch diese Rohre fließen zu lassen. Der Reaktor kann auch mit einer Mantelkühlung ausgestattet sein.

25

Die folgenden Figuren stellen in schematischer Weise verschiedene Wendelreaktortypen mit unterschiedlichen Wicklungskonfigurationen dar:

30 Figur 1 die Seitenansicht eines erfindungsgemäßen Reaktors in Form einer Wicklung um zwei Stäbe;

Figur 2 eine Aufsicht auf den Reaktor gemäß Figur 1;

35 Figur 3 einen erfindungsgemäßen Reaktor in Form einer Wicklung um sechs in einer Ebene angeordnete Stäbe;

Figur 4 eine Aufsicht auf den Reaktor gemäß Figur 3;

40 Figur 5 die Seitenansicht eines erfindungsgemäßen Reaktors in Form einer gegenüber Figur 1 modifizierten Wicklung um zwei Stäbe;

Figur 6 eine schematische Teilansicht eines erfindungsgemäßen Re-
45 aktors in Form einer Wicklung um 7 an den Ecken eines gleichseitigen Polygons angeordnete Stäbe;

Figur 7 eine schematische Aufsicht auf eine Wicklungsschleife gemäß Figur 6.

- Die Figur 1 zeigt einen erfindungsgemäßen Reaktor in der einfachsten Ausführungsform als Wicklung. Der Reaktor umfaßt zwei zueinander parallele Stäbe 1. Um diese Stäbe ist ein Rohr so gewickelt, daß ein gekrümmter Reaktor 2 mit alternierender Krümmungsrichtung resultiert. Dies ist der Figur 5 deutlich zu entnehmen, d.h. die Figur 5 zeigt eine Wicklung in Form einer liegenden Acht. Der Abstand zwischen den beiden Stäben 1 entspricht dem etwa 1,5-fachen des Durchmessers des Reaktors 2. Der Reaktor hat einen Zulauf 3 und einen Ablauf 4, d.h. das Medium im Reaktor 2 fließt in aufsteigender Richtung.
- Die Figur 3 zeigt eine weitere Ausbildungsform eines erfindungsgemäßen Reaktors. Sie umfaßt 6 Stäbe 1, um die ein Rohr 2 mit einem Zulauf 3 und einem Ablauf 4 so gewickelt ist, daß ein Geflecht um die Stäbe 1 entsteht, so daß ein Reaktor in Form einer Palisadenwand resultiert. Die Figur 4 zeigt, daß die Wicklung im wesentlichen einem sinusoidalen Krümmungsverlauf entspricht.

Die Figur 5 zeigt eine alternative Ausführungsform einer Wicklung um zwei Stäbe 1. Die Wicklung ist so geführt, daß der Krümmungsradius einer Krümmung ca. 600° überstreicht.

25

- Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reaktors ist in Form einer Teilseitenansicht der Figur 6 zu entnehmen. Die Figur 7 zeigt eine einzelne Wicklungsschleife um sieben Stäbe 1, die an den Ecken eines gleichseitigen Siebenecks angeordnet sind. Die Stäbe 1 werden durchgehend mit einem Rohr 2 umwickelt, so daß eine korbartige Wicklung entsteht. Diese Vorrichtung zeichnet sich durch eine kompakte Anordnung aus und ist daher zur industriellen Anwendung besonders geeignet.

- Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Polymerisation des Isobutens durch das Initiatorsystem aus wenigstens einer Lewis-Säure, wenigstens einer organischen Verbindung I ausgelöst. Man nimmt an, daß die Lewis-Säure mit der Verbindung I ein Carbokation oder zumindest einen kationogenen Komplex bildet, der mit der olefinisch ungesättigten Doppelbindung des Isobutens bzw. des Comonomers wechselwirkt und dabei eine positive (Partial-)Ladung im Monomer, z.B. auf dem tertiären Kohlenstoffatom des Isobutens erzeugt. Diese wiederum wechselwirkt mit einem weiteren Isobutenmolekül bzw. einem weiteren Monomer unter Fortsetzung der Polymerisationsreaktion. Als Verbindungen I kommen daher alle jene Verbindungen in Betracht, die bekanntermaßen mit den obengenannten

Lewis-Säuren ein Carbokation oder zumindest einen kationogenen Komplex bilden.

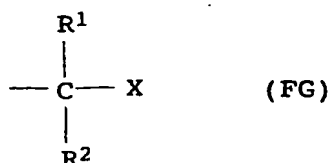
Die Begriffe "Carbokation" und "kationogener Komplex" sind nicht
5 streng voneinander getrennt, sondern umfassen alle Zwischenstufen von Solvens-getrennten Ionen, Solvens-getrennten Ionenpaaren, Kontaktionenpaaren und stark polarisierten Komplexen mit positiver Partialladung an einem C-Atom der Verbindung I.

- 10 Als Verbindungen der Formel I sind grundsätzlich alle organischen Verbindungen geeignet, die wenigstens eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe X aufweisen und die eine positive Ladung oder Partial-Ladung an dem C-Atom, welches die Abgangsgruppe X trägt, stabilisieren können. Hierzu zählen bekanntermaßen Verbindungen,
15 die wenigstens eine Abgangsgruppe X aufweisen, die an ein sekundäres oder tertiäres aliphatisches Kohlenstoffatom oder an ein allylisches oder benzylisches Kohlenstoffatom gebunden ist. Als Abgangsgruppen kommen dabei insbesondere Halogen, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Acyloxy in Betracht.

- 20 Halogen steht hier insbesondere für Chlor, Brom oder Jod und speziell für Chlor. C₁-C₆-Alkoxy kann sowohl linear als auch verzweigt sein, und steht beispielsweise für Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, n-Pentoxy oder n-Hexoxy.
25 C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy steht beispielsweise für Acetoxy, Propionyloxy, n-Butyroxy oder Isobutyroxy.

Bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin die funktionelle Gruppe die allgemeine Formel FG

30



35

aufweist, worin

X ausgewählt ist unter Halogen, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Acyloxy,

R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet und

R² für Methyl steht, oder mit R¹ oder dem Molekülteil an den die

- 40 funktionelle Gruppe FG gebunden ist, einen C₅-C₆-Cycloalkylring bildet, R² auch Wasserstoff bedeuten kann, wenn die funktionelle Gruppe FG an ein aromatisches oder olefinisch ungesättigtes C-Atom gebunden ist.

45

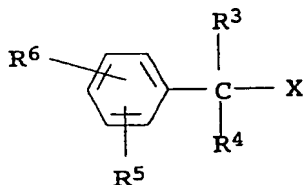
10

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I weisen vorzugsweise eine, zwei, drei oder vier, insbesondere eine oder zwei funktionelle Gruppen FG auf. Bevorzugt steht X in Formel (FG) für ein Halogenatom, insbesondere für Chlor.

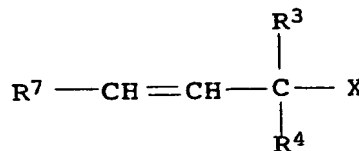
5

Bevorzugte Verbindungen I gehorchen beispielsweise den allgemeinen Formeln I-A bis I-D:

10

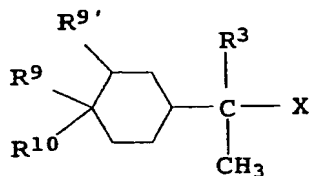


(I-A)

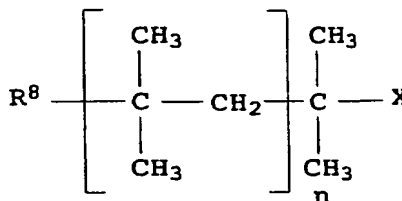


(I-B)

15



(I-C)



(I-D)

25 worin X die zuvor genannte Bedeutung hat,

n

für 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

30

R^3 , R^4 und R^{10}

unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen,

R^5 , R^6 und R^7

unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder eine Gruppe CR^3R^4-X stehen, worin R^3 , R^4 und X die zuvor genannten Bedeutungen haben und

35

R^8

für Wasserstoff, Methyl oder ein Gruppe X steht und

R^9 und $R^{9'}$

Wasserstoff oder eine Gruppe X bedeuten.

40

In den Formeln I-A bis I-D stehen R^3 und R^4 vorzugsweise beide für Methyl. In der Formel I-A steht R^6 beispielsweise für eine Gruppe CR^3R^4-X , die in para-Position zur CR^3R^4X -Gruppe angeordnet ist, wenn R^5 Wasserstoff bedeutet. Sie kann sich auch in der meta-Position befinden, wenn die Gruppe R^5 für C_1 - C_4 -Alkyl oder eine Gruppe CR^3R^4-X steht. Bevorzugte Verbindungen I-A sind z.B.

2-Chlor-2-phenylpropan (Cumylchlorid) und 1,4-Bis(2-chlorpropyl-2)benzol (para-Dicumyldichlorid).

In Formel I-B steht R^7 vorzugsweise für eine Gruppe CR^3R^4-X oder für Wasserstoff. Beispiele für Verbindungen der Formel I-B sind Allylchlorid, Methallylchlorid, 2-Chlor-2-methylbuten-2 sowie 2,5-Dichlor-2,5-dimethylhexen-3.

In den Verbindungen I-C steht R^3 vorzugsweise für Methyl. R^2 steht vorzugsweise ebenfalls für Methyl. R^9 steht vorzugsweise für eine Gruppe X, und insbesondere für Halogen, insbesondere, wenn R^{10} für Methyl steht. Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel I-C sind 1,8-Dichlor-4-p-menthan (Limonendihydrochlorid), 1,8-Dibrom-4-p-menthan (Limonendihydrobromid), 1-(1-Chlorethyl)-3-chlorcyclohexan, 1-(1-Chlorethyl)-4-chlorcyclohexan, 1-(1-Bromethyl)-3-bromcyclohexan und 1-(1-Bromethyl)-4-bromcyclohexan.

Unter den Verbindungen der Formel I-D sind solche bevorzugt, in denen R^8 für eine Methylgruppe steht. Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der allgemeinen Formel I-D, in denen R^8 für eine Gruppe X, und insbesondere ein Halogen-Atom, steht, wenn $n > 0$ ist.

Im Hinblick auf die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyisobutene als Kraft- oder Schmierstoffadditive werden unter den Verbindungen I die Verbindungen der Formel I-D bevorzugt, und hierunter insbesondere solche, in denen X für ein Halogenatom steht. Vorzugsweise steht in der Formel I-D die Variable n für 1, 2, 3 oder 4, und insbesondere für 1 oder 2, oder für 0, wenn R^8 eine Methylgruppe bedeutet. Für viele andere Zwecke, insbesondere bei der Herstellung mittel- und höhermolekularer Polymere z.B. oberhalb 2000, insbesondere oberhalb 3000 Dalton, werden die Verbindungen I-A bevorzugt.

In der Regel wird man im erfindungsgemäßen Verfahren die Verbindung I in einer Menge von wenigstens 10^{-6} mol pro mol Isobuten bzw. pro mol polymerisierbare Monomere einsetzen, um eine ausreichende Konzentration an Initiator-Komplexen zur Verfügung zu stellen. In der Regel wird die Menge der Verbindungen I einen Wert von 1 mol je mol zu polymerisierenden Monomeren (bzw. Isobuten) nicht überschreiten. Diese sowie die im Folgenden zu Mengen der Verbindung I gemachten Angaben sind, sofern nichts anderes angegeben ist, stets auf die Anzahl der funktionellen Gruppen (FG) in der Verbindung I bezogen. Vorzugsweise setzt man die Verbindungen der Formel I in einer Menge von 10^{-5} bis 10^{-1} mol, insbesondere 10^{-4} bis 5×10^{-2} mol, bezogen auf die funktionellen Gruppen (FG) der Verbindung I, je mol Isobuten, bzw. polymerisierbare Monomere, ein. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass das

erreichte Molekulargewicht des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyisobutens von der Menge an Verbindung I dergestalt abhängt, dass mit zunehmender Konzentration an Verbindung I das Molekulargewicht des Polyisobutens abnimmt.

5

Als Lewis-Säure kommen grundsätzlich kovalente Metallhalogenide und Halbmetallhalogenide, die in der Regel eine Elektronenpaarlücke aufweisen, in Betracht. Derartige Verbindungen sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise aus Kennedy et al., loc. cit.,

10 und sind in der Regel ausgewählt unter kovalenten Metall-Halogen-Verbindungen des Titans, des Zinns, des Aluminiums, des Vanadiums oder des Eisens, sowie den Halogeniden des Bors. Bevorzugt sind die Chloride, und im Falle des Aluminiums auch die Monoalkylaluminiumchloride und die Dialkylaluminiumchloride. Beispiele für
15 bevorzugte Lewis-Säuren sind Titan(IV)chlorid, Bortrichlorid, Zinn(IV)chlorid, Aluminiumtrichlorid, Vanadium(V)chlorid, Eisen(III)chlorid, C_1-C_6 -Alkyl- $AlCl_2$ und $(C_1-C_6\text{-Alkyl})_2AlCl$. Besonders bevorzugte Lewis-Säuren sind Titan(IV)chlorid und Bortrichlorid.

20

Die Lewis-Säure wird im erfindungsgemäßen Verfahren naturgemäß in einer Menge eingesetzt, die zur Bildung des Initiatorkomplexes ausreicht. Dies ist in der Regel bereits bei geringen Konzentrationen der Lewis-Säure im Reaktionsmedium gewährleistet. Vorzugs-

25 weise beträgt das Molverhältnis von Lewis-Säure zu Verbindung I 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10. Die Konzentration der Lewis-Säure im Reaktionsmedium liegt in der Regel im Bereich von 10^{-3} bis 1 mol/l, vorzugsweise im Bereich von 5×10^{-3} bis 0,3 mol/l, insbesondere im Bereich von 0,01 bis 0,2 mol/l.

30

Die Konzentration des zu polymerisierenden Isobutens kann über weite Bereiche variiert werden, wobei mit zunehmendem Molekulargewicht und/oder zunehmender Konzentration an Produkt die Viskosität der Reaktormischung steigt. Aus diesem Grund wird üblicher-

35 weise die Isobuten-Konzentration in dem einzuspeisenden Edukt-Strom im Bereich von 1 Gew.-% bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 40 Gew.-% und insbesondere 3 bis 30 Gew.-% liegen.

Weiterhin hat es sich bewährt, die Polymerisation des Isobutens
40 in Gegenwart einer Donor-Verbindung durchzuführen. Als Donor-Verbindungen kommen grundsätzlich alle aprotischen organischen Verbindungen in Betracht, die ein an einem Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefelatom befindliches, freies Elektronenpaar aufweisen. Das freie Elektronenpaar wirkt als Nucleophil mit der Lewis-Säure
45 und modifiziert so deren katalytische Wirkung. Bevorzugte Donorverbindungen sind ausgewählt unter Pyridinen wie Pyridin, 2,6-Dimethylpyridin, 2,6-Diisopropylpyridin, sowie 2,6-Di-tert-butylpy-

ridin, N,N-Dialkylamiden von aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren wie N,N-Dimethylacetamid, N-Alkylactame wie N-Methylpyrrolidon, Dialkylethern wie Diethylether und Diisopropylether, cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran, Trialkylaminen wie Triethylamin, C₁-C₄-Alkylester aliphatischer C₁-C₆-Carbonsäuren wie Ethylacetat, Dialkylthioether oder Alkylarylthioether, wie Methylphenylsulfid, Dialkylsulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkylnitrile wie Acetonitril und Propionitril, Trialkylphosphine oder Triarylphosphine, wie Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Tri-n-butylphosphin und Triphenylphosphin und nicht polymerisierbaren, aprotischen siliziumorganischen Verbindungen, die wenigstens einen über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen. Dieser Rest weist in der Regel 1 bis 20 Kohlenstoffatome auf. Beispiele für derartige Reste sind Alkyloxy, Cycloalkyloxy, Aryloxy, Arylalkyloxy und Acyloxy (Alkylcarbonyloxy).

Unter den vorgenannten Donoren sind Pyridin und sterisch gehinderte Pyridin-Derivate sowie insbesondere siliziumorganische Verbindungen bevorzugt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man als Donor wenigstens eine siliziumorganische Verbindung II ein.

Sterisch gehinderte Pyridine sind solche die zumindest in der 2- und 6-Position des Pyridinringes sterisch anspruchsvolle Alkylgruppen aufweisen, z. B. 2,6-Diisopropylpyridin und 2,6-Di-tert.-butylpyridin.

Der Donor und insbesondere die siliziumorganische Verbindung II wird vorzugsweise in einer Menge eingesetzt, dass das Molverhältnis von Donormolekülen bzw. von Siliziumatomen in der siliziumorganischen Verbindung II zu den Metallatomen bzw. den Halbmetallatomen in der Lewis-Säure im Bereich von 0,05:1 bis 50:1, vorzugsweise im Bereich von 0,1:1 bis 10:1, und besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 2:1, liegt. Ganz besonders bevorzugt verwendet man den Donor bzw. die siliziumorganische Verbindung II im molaren Unterschuss (gerechnet als das Verhältnis der Siliziumatome zu den (Halb)Metallatomen).

Unter Alkyl versteht man hier und im Folgenden einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit in der Regel 1 bis 20 C-Atomen, und vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, 2-Butyl, n-Pentyl, 2-Methylbutyl-1, 2-Methylpentyl-1, 2-Ethylbutyl-1, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylhexyl-1, 2-Ethylhexyl-1, n-Heptyl, n-Octyl, Isooctyl, n-Decyl, und vergleichbare Reste.

Aryl steht für einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit in der Regel 6 bis 20 C-Atomen, wie Phenyl, Naphthyl und vergleichbare Gruppen, die eine oder mehrere C₁-C₁₀-Alkylgruppen als Substituenten aufweisen können, z.B. Toly, Isopropylphenyl, Xyl

5 oder tert.-Butylphenyl.

Cycloalkyl bedeutet hier einen in der Regel 5-, 6- oder 7-gliedrigen, gesättigten Carbocycl

10 Cycloalkyl bedeutet hier einen in der Regel 5-, 6- oder 7-gliedrigen, gesättigten Carbocycl

10

Arylalkyl steht für einen Alkylrest mit in der Regel 1 bis 10 C-Atomen, und vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, der durch einen Arylrest, wie vorstehend definiert, substituiert ist, z.B. für Benzyl oder 2-Phenylethyl.

15

Alkyloxy steht für über ein Sauerstoffatom gebundenes Alkyl. Dementsprechend stehen Aryloxy, Cycloalkyloxy und Arylalkyloxy für über ein Sauerstoffatom gebundenes Aryl, Cycloalkyl bzw. Arylalkyl.

20

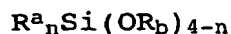
Acyloxy steht für einen über Sauerstoff gebundenen Alkylcarbonylrest, der vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome im Alkylteil aufweist, z.B. für Acetyloxy, Propionyloxy, Butyroxy etc.

25 Die siliziumorganischen Verbindungen II können ein oder mehrere, z.B. 2 oder 3, Siliziumatome mit wenigstens einem über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen. Bevorzugt sind solche siliziumorganischen Verbindungen II, die einen, zwei oder drei, und insbesondere 2 oder 3 über Sauerstoff gebundene organische Reste

30 je Siliziumatom aufweisen.

Bevorzugte siliziumorganische Verbindungen sind solche, die die allgemeine Formel II aufweisen:

35



worin n für 1, 2 oder 3 steht,

40 R^a gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Aryl oder Aryl-C₁-C₄-alkyl bedeuten, wobei die drei letztgenannten Reste auch eine oder mehrere C₁-C₁₀-Alkylgruppen als Substituenten aufweisen können, und

45

R^b gleich oder verschieden sind und C₁-C₂₀-Alkyl bedeuten oder für n = 1 oder 2 zwei verschiedene Reste R^b auch eine 2- oder 3-gliedrige Alkylen-Einheit bilden können.

5 In Formel II steht die Variable n vorzugsweise für 1 oder 2. Die Variable R^a bedeutet vorzugsweise eine C₁-C₈-Alkylgruppe, und insbesondere eine verzweigte oder über ein sekundäres C-Atom gebundene Alkylgruppe, wie Isopropyl, Isobutyl, 2-Butyl, oder eine 5-, 6- oder 7-gliedrige Cycloalkylgruppe. Die Variable R² steht vor-
10 zugsweise für eine C₁-C₄-Alkylgruppe.

Beispiele für derartige bevorzugte Verbindungen sind Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydiisobutylsilan, Dimethoxydicyclopentylsilan, Dimethoxyisobutyl-
15 tyl-2-butylsilan, Diethoxyisobutylisopropylsilan, Triethoxytoluylsilan und Triethoxybenzylsilan.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sowohl Isobuten als solches als auch Monomermischungen des Isobutens mit olefinisch
20 ungesättigten Monomeren, welche bekanntermaßen mit Isobuten unter kationischen Polymerisationsbedingungen copolymerisierbar sind, umgesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist außerdem zur Blockcopolymerisation von Isobuten mit unter kationischen Polymerisationsbedingungen polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten
25 Comonomeren geeignet. Sofern Monomermischungen des Isobutens mit geeigneten Comonomeren polymerisiert werden sollen, enthält die Monomermischung vorzugsweise mehr als 80 Gew.-%, insbesondere mehr als 90 Gew.-%, und, besonders bevorzugt, mehr als 95 Gew.-% Isobuten, und weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10
30 Gew.-%, und insbesondere weniger als 5 Gew.-%, Comonomere.

Als copolymerisierbare Monomere kommen Vinylaromaten wie Styrol und -Methylstyrol, C₁-C₄-Alkylstyrole wie 2-, 3- und 4-Methylstyrol, sowie 4-tert.-Butylstyrol, Isoolefine mit 5 bis 10 C-Atomen
35 wie 2-Methylbuten-1, 2-Methylpenten-1, 2-Methylhexen-1, 2-Ethylpenten-1, 2-Ethylhexen-1 und 2-Propylhepten-1. Als Comonomere kommen weiterhin Olefine in Betracht, die eine Silylgruppe aufweisen wie 1-Trimethoxysilylethen, 1-(Trimethoxysilyl)propen, 1-(Trimethoxysilyl)-2-methylpropen-2, 1-[Tri(methoxyethoxy)silyl]ethen, 1-[Tri(methoxyethoxy)silyl]propen, und 1-[Tri(methoxyethoxy)silyl]-2-methylpropen-2.
40

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens betreffen die Homopolymerisation von Isobuten bzw. isobutenhaltigen
45 Einsatzstoffen, sowie die Blockcopolymerisation von Isobuten mit vinylaromatischen Monomeren. Hierbei enthalten die Isobuten-Einsatzstoffe in der Regel weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die Ge-

samtmenge des isobutenhaltigen Einsatzstoffes, an copolymerisierbaren Monomeren. Dies gilt für die Blockcopolymerisation in analoger Weise auch für die vinylaromatischen Monomere.

- 5 Als Isobuten-Einsatzstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich sowohl Isobuten selber als auch isobutenhaltige C₄-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C₄-Raffinate, C₄-Schnitte aus der Isobuten-Dehydrierung, C₄-Schnitte aus Steam-crackern, FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalysed Cracking), sofern
10 sie weitgehend von darin enthaltenen 1,3-Butadien befreit sind. Erfindungsgemäß geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm Butadien. Bei Einsatz von C₄-Schnitten als Einsatzmaterial übernehmen die von Isobuten verschiedenen Kohlenwasserstoffe die
15 Rolle eines inerten Lösungsmittels.

Als Lösungsmittel kommen alle niedermolekularen, organischen Verbindungen in Betracht, die von den Verbindungen I und II sowie den polymerisierbaren Monomeren, insbesondere Isobuten, verschieden sind, die keine abstrahierbaren Protonen aufweisen und die
20 unter den Polymerisationsbedingungen, gegebenenfalls als Mischung untereinander flüssig sind. Bevorzugte Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, z.B. acyclische Alkane mit 2 bis 8 und vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Ethan, Iso- und n-Propan, n-Butan
25 und seine Isomeren, n-Pentan und seine Isomeren, n-Hexan und seine Isomeren sowie n-Heptan und seine Isomeren, cyclische Alkane mit 5 bis 8 C-Atomen wie Cyclopentan, Methylcyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Cycloheptan, acyclische Alkene mit vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Ethen, Iso- und n-Pro-
30 pen, n-Buten, n-Penten, n-Hexen und n-Hepten, cyclische Olefine wie Cyclopenten, Cyclohexen und Cyclohepten, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, sowie Halogenkohlenwasserstoffe, z.B. halogenierte Alkane mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Halogenatomen, ausgewählt unter
35 Fluor oder insbesondere Chlor wie Methylchlorid, Dichlormethan, Trichlormethan, Ethylchlorid, 1,2-Dichlorethan und 1,1,1-Trichlorethan sowie Chloroform und Halogenaromaten wie Chlorbenzol.

Geeignet sind nicht nur die Lösungsmittel als solche sondern auch
40 Mischungen dieser Lösungsmittel. Mischungen sind insbesondere dann bevorzugt, wenn das Lösungsmittel einen Schmelzpunkt oberhalb der gewünschten Polymerisationstemperatur aufweist.

Besonders bevorzugt sind Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische,
45 die wenigstens einen Kohlenwasserstoff umfassen. Hierunter besonders bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen Kohlenwasserstoff und wenigstens ein Halogenalkan umfassen. Hier-

unter besonders bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens ein acyclisches Alkan mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere Hexan, und wenigstens ein Chloralkan, insbesondere Methylchlorid oder Methylenchlorid, umfassen. Ebenfalls besonders bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen aromatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere Toluol, und wenigstens ein Chloralkan, insbesondere Methylchlorid oder Methylenchlorid, umfassen. Das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoff zu halogeniertem Kohlenwasserstoff liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 10:1, insbesondere im Bereich von 4:1 bis 1:4. Selbstverständlich umfassen die Chloralkane in diesen Mischungen keine Verbindungen, worin Chloratome an sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen sitzen. Ebenfalls besonders bevorzugt sind ternäre Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen aromatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere Toluol, wenigstens ein acyclisches Alkan mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere Hexan, und wenigstens ein Chloralkan, insbesondere Methylchlorid oder Methylenchlorid, umfassen. Das Volumenverhältnis der drei vorgenannten Komponenten wird dann so gewählt, dass das Verhältnis von Alkan zu Aromat im Bereich von 1:10 bis 10:1 liegt und das Volumenverhältnis von Alkan + Aromat zu Halogenalkan im Bereich von 10:1 bis 1:1 liegt. Führt man die Polymerisation unter Siedekühlung durch, dann enthalten die Lösungsmittel bzw. die Lösungsmittelgemische noch bis zu 50 Vol.-%, z.B. 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Vol.-% einer leicht verdampfbaren Lösungsmittel-Komponente, z.B. Ethylen.

Es versteht sich von selbst, dass man die Polymerisation unter weitgehend aprotischen, insbesondere unter wasserfreien, Reaktionsbedingungen durchführt. Unter aprotischen beziehungsweise wasserfreien Reaktionsbedingungen versteht man, dass der Wassergehalt (bzw. der Gehalt an protischen Verunreinigungen) im Reaktionsgemisch weniger als 50 ppm, und insbesondere weniger als 5 ppm beträgt. In der Regel wird man daher die Einsatzstoffe vor ihrer Verwendung physikalisch und/oder durch chemische Maßnahmen trocknen. Beispielsweise kann man die als Lösungsmittel bevorzugt eingesetzten aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe nach üblicher Vorreinigung und Vortrocknung mit einer metallorganischen Verbindung, beispielsweise einer Organolithium-, Organomagnesium- oder Organoaluminium-Verbindung, in einer zur Entfernung von Wasserspuren aus dem Lösungsmittel ausreichenden Menge versetzen. Das so behandelte Lösungsmittel wird dann direkt in das Reaktionsgefäß einkondensiert. In ähnlicher Weise kann man auch mit den α -Olefinen, den aromatischen Kohlenwasserstoffen und den zu polymerisierenden Monomeren, insbesondere dem Isobuten, verfahren.

Die Vorreinigung bzw. Vortrocknung der Lösungsmittel und des Isobutens erfolgt in üblicher Weise, vorzugsweise durch Behandlung mit festen Trocknungsmitteln wie Molekularsieben oder vorgetrockneten Oxiden wie Calciumoxid oder Bariumoxid. In analoger Weise
5 kann man die Einsatzstoffe trocknen, für die eine Behandlung mit Metallalkylen nicht in Betracht kommt, beispielsweise die als Lösungsmittel verwendeten Alkylhalogenide, sowie die Verbindungen I und II.

10 Die Polymerisation des Isobutens bzw. der isobutenhaltigen Monomermischung erfolgt grundsätzlich spontan beim Vermischen des erfindungsgemäß zur Anwendungen kommenden Initiatorsystems mit dem Isobuten bzw. der isobutenhaltigen Monomermischung in dem inerten organischen Lösungsmittel bei der gewünschten Reaktionstempera-
15 tur. Man führt daher in der Regel die Einsatzstoffe, d.h. die zu polymerisierenden Monomere, das Lösungsmittel sowie das Initiatorsystem der Polymerisationsreaktion kontinuierlich in den gewünschten Mengenverhältnissen dem Wendelrohrreaktor zu und entnimmt kontinuierlich Reaktionsprodukt, so dass sich im Reaktor
20 mehr oder weniger stationäre Polymerisationsbedingungen einstellen. Die Komponenten des Initiatorsystems können dabei sowohl getrennt voneinander als auch gemeinsam, vorzugsweise verdünnt im Lösungsmittel zugeführt werden. Beispielsweise kann die Zugabe der im Lösungsmittel verdünnten Komponenten des Initiatorsystems
25 über Mehrstoffdüsen erfolgen, um eine gute Durchmischung der Komponenten zu erreichen. Selbstverständlich kann man auch ein präformiertes Initiatorsystem, d.h. eine Mischung aus Lewis-Säure und Verbindung I und gegebenenfalls Donor zugeben. Das zu polymerisierende Isobuten bzw. die isobutenhaltige Monomergemische können
30 als solche, verdünnt mit einem Lösungsmittel oder als isobutenhaltiger Kohlenwasserstoffstrom zugeführt werden. Vorzugsweise werden das Initiatorsystem und der zu polymerisierende Isobutenhaltige Produktstrom getrennt voneinander dem Wendelrohrreaktor zugeführt.

35

Wie bereits erwähnt, wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise in einem Wendelrohrreaktor offener Bauart durchgeführt. Hierbei kann man so vorgehen, dass man alle Komponenten gleichzeitig, vorzugsweise über ein oder mehrere Mischvorrichtungen an
40 einem Ende des Reaktionsrohres in den Reaktor einspeist. Selbstverständlich kann man auch einen Teil der Komponenten stromabwärts von diesem Einspeisungsort in den Reaktor einspeisen, vorzugsweise ebenfalls über eine zum Mischen geeignete Vorrichtung. Häufig geht man so vor, daß man die Lewis-Säure und/oder die In-
45 itiatorverbindung stromabwärts von der Zufuhr der Monomere und des Lösungsmittels in den Reaktor einspeist. Hierbei wird man häufig zunächst durch Vermischen von Lösungsmittel und Monomeren

einen flüssigen Monomerstrom herstellen, der gegebenenfalls bereits die Donorverbindung enthält. Unter Kühlen wird dann nacheinander die Lewis-Säure und die Verbindung I in den Monomerstrom eingespeist, wobei das Einspeisen vorzugsweise über zum Mischen von Flüssigkeiten geeignete Vorrichtungen erfolgt. Spätestens mit dem Einspeisen der letzten Komponente wird der Flüssigkeitsstrom in den Wendelrohrreaktor eingespeist, wobei das Einspeisen der letzten Komponente auch im Wendelrohrreaktor erfolgen kann, sodaß die eigentliche Polymerisation im Wendelrohrreaktor stattfindet. Vorzugsweise wird zunächst Verbindung I und dann die Lewis-Säure in den Monomerstrom eingespeist.

In besonders einfacher Weise kann man das erfindungsgemäße Verfahren durchführen, indem man zunächst aus den Verbindungen I, ggf. der Donorverbindung, dem Lösungsmittel und den Monomeren einen Monomerstrom herstellt, der gekühlt wird und anschließend über eine Mischvorrichtung in den Wendelrohrreaktor eingespeist wird, wobei man über diese Mischvorrichtung gleichzeitig die Lewis-Säure in den Reaktor bzw. in den Monomerstrom einspeist.

Lewis-Säure, Donorverbindung und Verbindung I werden vorzugsweise als verdünnte Lösungen in dem zur Polymerisation verwendeten Lösungsmittel oder in einem Lösungsmittelbestandteil davon gehandelt. bzw. dosiert. Die Konzentration dieser Verbindungen in diesen Lösungen beträgt dann vorzugsweise 0,01 bis 5 mol/l, insbesondere 0,05 bis 1 Mol/l.

In der Regel wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen unterhalb 0°C, z.B. im Bereich von 0 bis 140°C, vorzugsweise im Bereich von -30 bis -120°C, und besonders bevorzugt im Bereich von -40 bis -110°C durchführen. Der Reaktionsdruck ist von untergeordneter Bedeutung und richtet sich in bekannter Weise nach den Reaktionsbedingungen.

Die mittlere Verweilzeit der Reaktanden (Isobuten-haltiges Edukt, Initiator und Lösungsmittel) im Reaktor liegt in der Regel im Bereich von 1 min bis 1 h, vorzugsweise im Bereich von 1,5 min bis 45 min und insbesondere im Bereich von 2 min bis 30 min.

Vorzugsweise wird man die Verweilzeit so wählen, daß unter den Reaktionsbedingungen ein Umsatz der Monomere von wenigstens 50 %, insbesondere wenigstens 80 % gewährleistet ist. Selbstverständlich kann man die Polymerisation auch mit geringeren Umsätzen durchführen. In der Regel wird man aus wirtschaftlichen Gründen nicht umgesetzte Monomere zurückgewinnen und dem erfindungsgemäßen Verfahren wieder zuführen.

Die Abführung der Reaktionswärme erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise durch Wandkühlung und/oder unter Ausnutzung einer Siedekühlung. Hier hat sich insbesondere die Verwendung von Ethen und/oder Mischungen von Ethen mit den oben als bevorzugt genannten Lösungsmitteln bewährt.

Zur Gewinnung der Isobutene aus dem Reaktionsgemisch wird dieses im Anschluß an die Polymerisation in der für kationische Polymerisationsreaktionen üblichen Weise deaktiviert, vorzugsweise durch Zugabe einer protischen Verbindung, insbesondere durch Zugabe von Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec.-Butanol oder tert.-Butanol, oder deren Mischungen mit Wasser. Vorzugsweise werden die zur Deaktivierung verwendeten Substanzen in einem Verdünnungsmittel, beispielsweise einem der sogenannten Lösungsmittel, eingesetzt, um eine unerwünschte Viskositätssteigerung zu vermeiden. Im Übrigen sei auch hier auf den eingangs zitierten Stand der Technik zur Polymerisation von Bortrifluorid mit Isobuten verwiesen, dessen Maßnahmen zur Aufarbeitung in analoger Weise auf das erfindungsgemäße Verfahren übertragen werden können.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Polymerisation durch Zugabe einer Trialkylallylsilanverbindung, z.B. durch Zugabe von Trimethylallylsilan ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), abgebrochen. Derartige Verbindungen werden üblicherweise in Mengen von 0,3 bis 3 mol, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 mol je mol funktionelle Gruppen FG eingesetzt. Die Verwendung der Allylsilane führt zum Abbruch der Polymerisation unter Einführung einer Propenyl-Gruppe am Polymerkettenende. Wegen weiterer Details zu dieser Reaktion sei an dieser Stelle auf die EP-A 713 883 verwiesen.

Vorzugsweise wird das zur Deaktivierung verwendete Mittel oder dessen Mischung mit einem inerten Lösungsmittel vor der Deaktivierung auf Polymerisationstemperatur abgekühlt, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden.

Anschließend wird das Lösungsmittel in geeigneten Aggregaten wie Rotations-, Fallfilm- oder Dünnschichtverdampfern oder mittels Flash-Verdampfung (hierunter versteht man die Entspannung der Reaktionslösung hinter einem Wärmetauscher in Rohrleitungen oder über eine Loch- bzw. Düsenplatte) entfernt. Vorzugsweise legt man zur Entfernung des Lösungsmittels einen verringerten Druck an, z.B. im Bereich von 0,1 bis 800 mbar, insbesondere im Bereich von 1 bis 100 mbar. Sumpftemperaturen von 50° bis 250°C, und insbesondere 150 bis 220°C, sind bevorzugt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere zur Herstellung von Polyisobutenen geeignet, d.h. Polymeren, die zu wenigstens 80%, vorzugsweise zu wenigstens 90%, aus einpolymerisiertem Isobuten aufgebaut sind. Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind

5 Polyisobutene mit Molekulargewichten (zahlenmittleres Molekulargewicht M_n) im Bereich von 400 bis 400000 Dalton, vorzugsweise im Bereich von 500 bis 200000 Dalton, und besonders bevorzugt im Bereich von 700 bis 100000 Dalton, zugänglich. Bevorzugt ist das Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen mit zahlenmittleren

10 Molekulargewichten oberhalb 2000, insbesondere oberhalb 3000 Dalton geeignet. Das erhaltene Molekulargewicht kann der Fachmann in einfacher Weise durch Variation der Konzentration an eingesetzter Verbindung I variieren, wobei eine hohe Konzentration an Verbindung I zu Polymeren mit einem niedrigen Molekulargewicht führt,

15 und eine niedrige Konzentration an Verbindung I zu Polymeren mit höheren Molekulargewichten führt. Außerdem weisen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polymere funktionelle Endgruppen, beispielsweise Halogenatome oder olefinisch ungesättigte Doppelbindungen auf, die für weitere Funktionalisierungsmaßnahmen

20 genutzt werden können. Dies ist insbesondere für die Herstellung von Kraftstoff- und Schmierstoffadditiven von Interesse, die in der Regel aus einem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest, beispielsweise einer Polyisobutenylgruppe, und einem hydrophilen Molekülteil aufgebaut sind.

25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Additive weisen überraschenderweise eine enge Molekulargewichtsverteilung auf. Die Dispersität D (Quotient des gewichtsmittleren Molekulargewichtes M_w , geteilt durch das zahlenmittlere Molekulargewicht

30 M_n), der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polymere liegt vorzugsweise unterhalb 1,4, insbesondere unterhalb 1,35, und besonders bevorzugt im Bereich von 1,05 bis 1,3. Durch Verwendung von siliziumorganischen Donoren II gelingt es sogar, Polymere mit einer molekularen Uneinheitlichkeit im Bereich von

35 1,05 bis 1,25 herzustellen.

Alle Angaben zu Molekulargewichten beziehen sich auf Werte, wie sie mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt wurden. Die Gelpermeationschromatographie erfolgte mit THF als Fließmittel und CS₂ als Referenz an zwei hintereinander geschalteten Säulen (L 300 mm, d 7,8 mm), wobei die erste Säule mit Styragel HR5 (Molekulargewichtsbereich 50000 bis 4×10^6) und die zweite Säule mit Styragel HR3 (Molekulargewichtsbereich 200 bis 30000) der Fa. Waters gepackt waren. Die Detektion erfolgte über ein Differenz

45 tialrefraktometer. Als Standards zur Bestimmung des Isobutenblocks wurden käufliche Polyisobutenstandards im Molmassenbereich 224 bis 1000000 der Fa. Polymer-Standards Service, Mainz,

Deutschland, eingesetzt. Bei der Bestimmung der Blockcopolymere wurde zusätzlich ein Polystyrol-Eichfile und ein UV-Detektor herangezogen.

- 5 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie jedoch einzuschränken.

I. Analytik

- 10 Die Bestimmung des Molekulargewichts erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Polyisobutenstandards in der oben beschriebenen Weise.

- 15 II. Allgemeine Herstellungsvorschriften für das erfindungsgemässe Polymerisationsverfahren und die nicht erfindungsgemässen Vergleichsuntersuchungen:

II.1 Reaktoren:

- 20 Als Wendelrohrreaktor diente ein 20 m langer Polytetrafluorethylen-Schlauch mit einem Rohrquerschnitt (Innendurchmesser) von 3 mm, der analog der in den Abbildungen 6 und 7 gezeigten Konfiguration um 9 Trägerrohre mit einem Aussendurchmesser von 25 mm, die auf den Ecken eines gleichseitigen
25 9-Ecks mit einem Radius von 70 mm angeordnet sind, gewickelt worden war. Der Krümmungsradius betrug 18 mm. Das Verhältnis von Krümmungsradius zu Rohrdurchmesser betrug demnach 6 und das Reaktorvolumen 0,14 l. Der Reaktor wies an dem einen Ende eine Mischvorrichtung, bestehend aus einem statischen Mischer und einer Zuleitung in Form eines Y- oder T-Stücks, auf. Das
30 andere Ende war er mit einem ungekühlten Vorlagegefäss mit Rührer verbunden, das eine 20 vol.-%ige Lösung von Isopropanol in Wasser enthielt (Temperatur 10°C). Der Reaktor wurde in einem Kältebad auf die gewünschte Reaktionstemperatur ge-
35 kühlt.

- Konventioneller Rohreaktor: Als Rohreaktor diente auch hier ein 20 m langer Polytetrafluorethylen-Schlauch mit einem Rohrquerschnitt (Innendurchmesser) von 3 mm, der jedoch an-
40 ders als der Wendelrohrreaktor kreisförmig in 50 Schlaufen mit einem Schlaufendurchmesser von etwa 120 mm gewickelt war und der im übrigen wie der Wendelrohrreaktor ausgerüstet war. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Wendelrohrreaktor.

45

Batch Reaktor: In einem 2 l-Vierhalskolben mit Rührer und Trockeneiskühlung wurden zwei Tropftrichter mit Kühlvorrichtung von je 1 l platziert. Beide Tropftrichter wiesen eine Schüttung aus trockenem Molekularsieb 3Å über Glaswolle auf.

5

2. Durchführung der kontinuierlichen Versuche:

Über einen 1. Mischer wurden Isobuten, das jeweilige Lösungsmittel, die Donorverbindung und die Verbindung I zu einem Eduktstrom vermischt und auf die gewünschte Temperatur vorgekühlt. Die Zufuhr rate von Isobuten betrug 2,1 mol/h. Die Zufuhr rate der Donorverbindung und der Verbindung I ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zugabe der Donorverbindung und der Verbindung I erfolgte in Form 0,2 M Lösungen in Toluol. Dieser gekühlte Eduktstrom wurde über das weitere Mischelement, welches eine Zuleitung für die Einspeisung der Lewis-Säure aufwies, in den Reaktor eingespeist. Über diese Zuleitung wurde die Lewis-Säure in Form einer 0,2 M Lösung in Toluol zugeführt. Als Lewis-Säure wurde in allen Fällen Titan tetrachlorid eingesetzt. Die Zugaberate der Lewis-Säure ist in Tabelle 1 angegeben.

Die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor wurde durch Regulierung des Lösungsmittelstroms auf eine Geschwindigkeit von 2,2 cm/sec bis etwa 8 cm/sec eingestellt. Dies entspricht einer mittleren Verweilzeit der Reaktanden im Bereich von 4 bis 15 min.

Nach einer Laufzeit von 30 bis 90 min wurde die in der Vorlage angefallene organische Mischung entnommen und dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen. Anschließend engte man die organische Phase ein und trocknete bei 200°C bis zu einem Endvakuum von 2 mbar.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 angegeben.

3. Durchführung der Batch-Versuche:

In dem einen Tropftrichter werden 420 ml eines Lösungsmittelgemisches 20 min bei -78°C getrocknet. Das Lösungsmittel wird dann in den Reaktionskolben, der auf die gewünschte Temperatur vortemperiert war, dosiert. 2,1 mol Isobuten wurden in den anderen, gekühlten Tropftrichter einkondensiert. Anschließend gab man innerhalb 25 min die Gesamtmenge an Isobuten in den Reaktionskolben. Unter Beibehaltung der Temperatur gab man dann nacheinander über ein Septum den Donor, die Verbindung I, und dann Titan tetrachlorid unter starkem Rühren

zu. Nach 3 Stunden gab man bei -70°C 1 mol Isopropanol zu, erwärmte auf Raumtemperatur und wusch dann die Reaktionslösung dreimal mit je 200 ml Wasser. Anschließend engte man die Reaktionslösung ein und trocknete bei 200°C bis zu einem Endvakuum von 2 mbar. Die Einsatzmengen sind in Tabelle 1 angegeben. Die Eigenschaften des Polymeren sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1:

Versuch	Methode	T [°C]	TiCl ₄ [mmol/h] ¹⁾	Verbindung I ²⁾		Donor ³⁾		V ⁴⁾ [cm/sec]	Lösungsmittel ⁵⁾
				Typ	[mmol/h]	Typ	[mmol/h]		
1	Wendelrohr	-60	60	CC	15	CPMS	18	4,5	CH ₂ Cl ₂ /Hexan 2:1
V1a	konv. Rohr	-60	60	CC	15	CPMS	18	4,5	CH ₂ Cl ₂ /Hexan 2:1
V1b	Batch	-60	60	CC	15	CPMS	18	--	CH ₂ Cl ₂ /Hexan 2:1
2	Wendelrohr	-70	70	CC	21	BuPS	35	6,0	CH ₂ Cl ₂ /Hexan 2:1
V2a	konv. Rohr	-70	70	CC	21	BuPS	35	6,0	CH ₂ Cl ₂ /Hexan 2:1
V2b	Batch	-70	70	CC	21	BuPS	35	--	CH ₂ Cl ₂ /Hexan 2:1
3	Wendelrohr	-50	55	p-DCC	11	CPMS	22	2,2	CH ₂ Cl ₂ /Hexan 2:1
V3a	konv. Rohr	-50	55	p-DCC	11	CPMS	22	2,2	CH ₂ Cl ₂ /Hexan 2:1
4	Wendelrohr	-70	57	p-DCC	17	Pyridin	34	5,5	CH ₂ Cl ₂ /Hexan/ Toluol 1:1:1
V4	konv. Rohr	-70	57	p-DCC	17	Pyridin	34	5,5	CH ₂ Cl ₂ /Hexan/ Toluol 1:1:1
5	Wendelrohr	-70	40	p-DCC	10	BuPS	20	7,5	CH ₂ Cl ₂ /Toluol 2:1

Versuch	Methode	T [°C]	TiCl ₄ [mmol/h] ¹⁾	Verbindung I ²⁾		Donor ³⁾		V ⁴⁾ [cm/sec]	Lösungsmittel ⁵⁾
				Typ	[mmol/h]	Typ	[mmol/h]		
V5	konv. Rohr	-70	40	p-DCC	10	BuPS	20	7,5	CH ₂ Cl ₂ /Toluol 2:1
6	Wendelrohr	-70	200	CC	30	Pyridin	70	8,0	CH ₂ Cl ₂ /Toluol 2:1
V6	Batch	-70	200	CC	30	Pyridin	70	--	CH ₂ Cl ₂ /Toluol 2:1

V = nicht erfindungsgemäße Versuche;

- 1) Mengenangaben bei Batchversuchen sind absolut und nicht auf eine Zeiteinheit bezogen zu verstehen
- 2) CC = Cumylchlorid (2-Chlor-2-phenylpropan), p-DCC = para-Dicumylchlorid (1,4-Bis-(2-chlorpropyl)benzol)
- 3) CPMS = Dicyclopentylmethoxysilan; BuPS = Isobutyl-Isopropylmethoxysilan
- 4) Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor
- 5) Zahlenangaben stehen für Volumenverhältnisse der Lösungsmittel

Tabelle 2: Polymereigenschaften

	Beispiel	Molekulargewicht M_n [Dalton]	Dispersität [M_w/M_n]
5	1	10100	1,17
	V1a	9700	1,38
	V1b	10200	1,26
	2	6800	1,18
10	V2a	6400	1,26
	V2b	6900	1,30
	3	15300	1,20
	V3	14100	1,61
15	4	9400	1,31
	V4	8300	1,70
	5	12600	1,12
	V5	11500	1,34
20	6	4800	1,36
	V6	4000	1,58

25

30

35

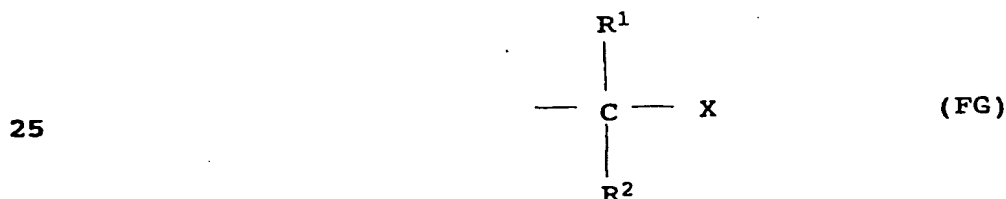
40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolymeren des Iso-
butens durch kontinuierliche kationische Polymerisation von
Isobuten oder Mischungen von Isobuten mit ethylenisch unge-
sättigten Comonomeren in Gegenwart eines Initiatorsystems um-
fassend:
- i) eine Lewis-Säure, ausgewählt unter kovalenten Metall-Ha-
logen-Verbindungen und kovalenten Halbmetall-Halogen-Ver-
bindungen,
- ii) wenigstens eine aprotische organische Verbindng I mit we-
nigstens einer funktionellen Gruppe FG, die unter Polyme-
risationsbedingungen mit der Lewis-Säure ein Carbokation
oder einen kationogenen Komplex bildet
- in einem gegenüber der Lewis-Säure inerten organischen Lö-
sungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polyme-
risation in einem rohrförmigen Durchflussreaktor durchführt, der
mehrere Krümmungen mit alternierender Krümmungsrichtung auf-
weist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
Reaktor als Rohrwicklung um mindestens 2, im wesentlichen
parallele Achsen, ausgebildet ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der
Reaktor als Rohrwicklung um mehrere in einer Ebene angeord-
nete, im wesentlichen parallele Achsen, ausgebildet ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der
Reaktor als Rohrwicklung um n im wesentlichen parallele, sen-
krecht durch die Ecken eines im wesentlichen gleichseitigen
Polygons verlaufende Achsen ausgebildet ist, wobei n eine un-
gerade Zahl 3 ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Ganghöhe der Wicklung das 2- bis 10-fache
des Rohrdurchmessers (bei kreisförmigem Rohrquerschnitt) bzw.
der in Gangrichtung zeigenden Achse (bei ellipsoidem Rohr-
querschnitt) beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Achsen durch Rohre oder Stäbe (1) gebildet sind.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen den Rohren oder Stäben (1) das 1- bis 3-fache des Rohrdurchmessers (2) beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Wendelrohrreaktor in Form einer im wesentlichen selbsttragenden Wicklung vorliegt.
- 10 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Lewis-Säure ausgewählt ist unter BF_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , BCl_3 , FeCl_3 , VCl_5 , AlCl_3 und $\text{R}^c\text{-AlCl}_2$, worin R^c für $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ steht.
- 15 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionelle Gruppe in Verbindung I die allgemeine Formel FG
- 20



aufweist, worin

30

X ausgewählt ist unter Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$ und $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Acyloxy}$,

R^1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet und

35

R^2 für Methyl steht, oder mit R^1 oder dem Molekülteil, an den die funktionelle Gruppe FG gebunden ist, einen $\text{C}_5\text{-C}_6\text{-Cycloalkylring}$ bildet, R^2 auch Wasserstoff bedeuten kann, wenn die funktionelle Gruppe FG an ein aromatisches oder olefinisch ungesättigtes C-Atom gebunden ist.

40

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung I in einer Menge von 10^{-4} bis 10^{-1} mol, bezogen auf die funktionellen Gruppen FG der Verbindung I, je mol polymerisierbare Monomere einsetzt.
- 45

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Lewis-Säure und die Verbindung I in einem Molverhältnis im Bereich von 20:1 bis 1:50, bezogen auf die funktionellen Gruppen FG, einsetzt.
- 5
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Initiatorsystem zusätzlich wenigstens eine nicht polymerisierbare, aprotische Donor-Verbindung mit einem freien Elektronenpaar umfasst.
- 10
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Donor-Verbindung ausgewählt ist unter siliziumorganischen Verbindungen II mit wenigstens einer Si-O-Bindung.
- 15 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die siliziumorganische Verbindung die allgemeine Formel II aufweist:
- $$\text{R}^{\text{a}}_{\text{n}}\text{Si}(\text{OR}^{\text{b}})_{4-\text{n}} \quad (\text{II})$$
- 20
- worin n für 1, 2 oder 3 steht,
- R^{a} gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, Aryl oder Aryl- C_1 - C_4 -alkyl bedeuten, wobei die drei letztgenannten Reste auch eine oder mehrere C_1 - C_{10} -Alkylgruppen als Substituenten aufweisen können, und
- 25
- R^{b} gleich oder verschieden sind und C_1 - C_{20} -Alkyl bedeuten oder für $n = 1$ oder 2 zwei verschiedene Reste R^{b} auch eine 2- oder 3-gliedrige Alkylen-Einheit bilden können.
- 30
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Siliziumatomen in der siliziumorganischen Verbindung II und (Halb)Metallatomen in der Lewis-Säure im Bereich von 0,05:1 bis 50:1 liegt.
- 35
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ausgewählt ist unter aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie inerten Halogenkohlenwasserstoffen.
- 40
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation durch Zugabe einer protischen Verbindung abbricht.
- 45

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation durch Zugabe einer Tri(alkyl)allylsilan-Verbindung abbricht.

5

10

15

20

25

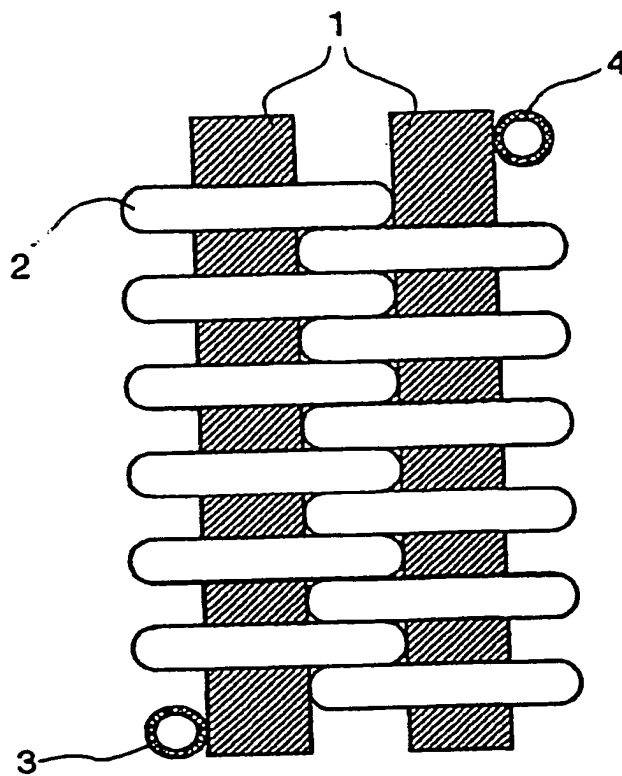
30

35

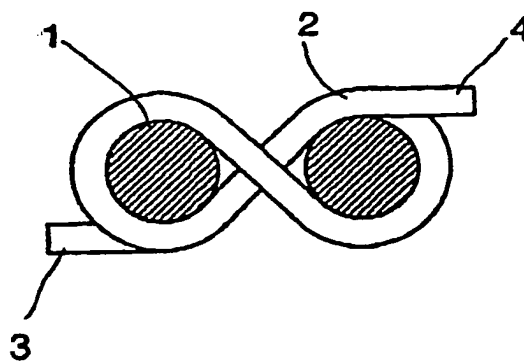
40

45

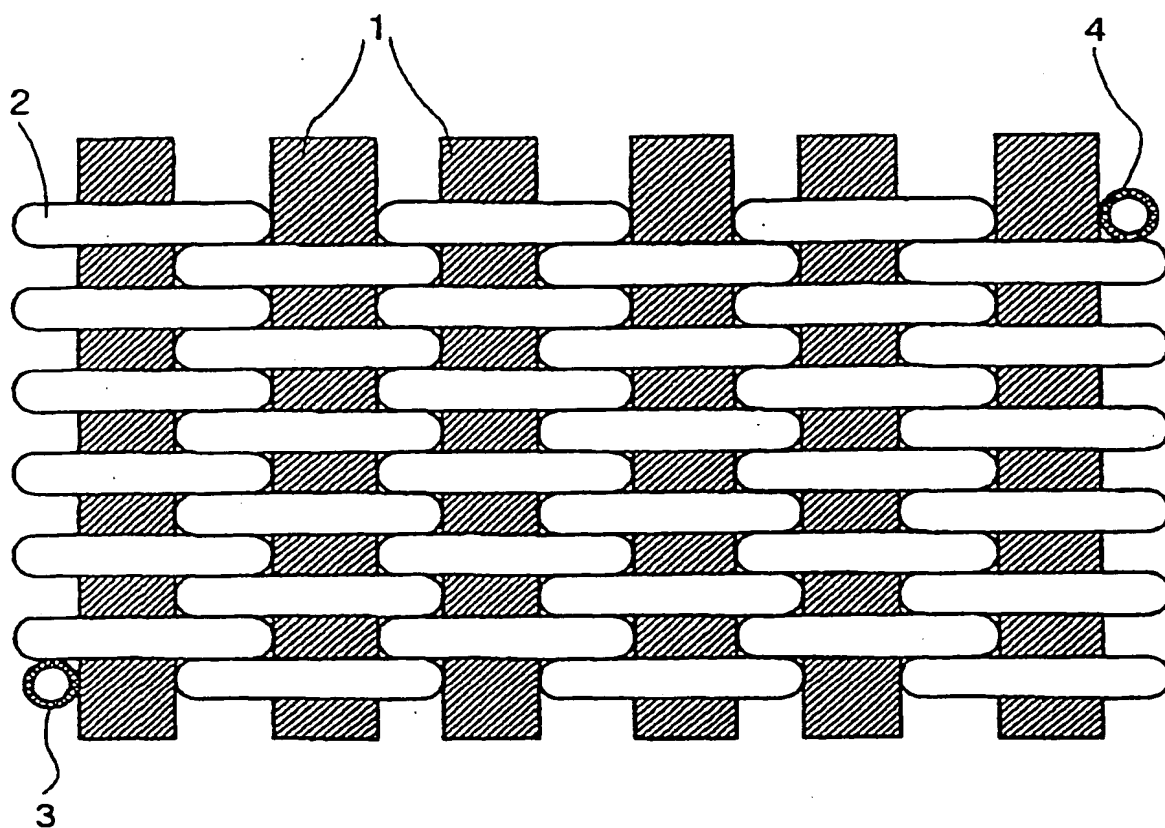
Figur 1:



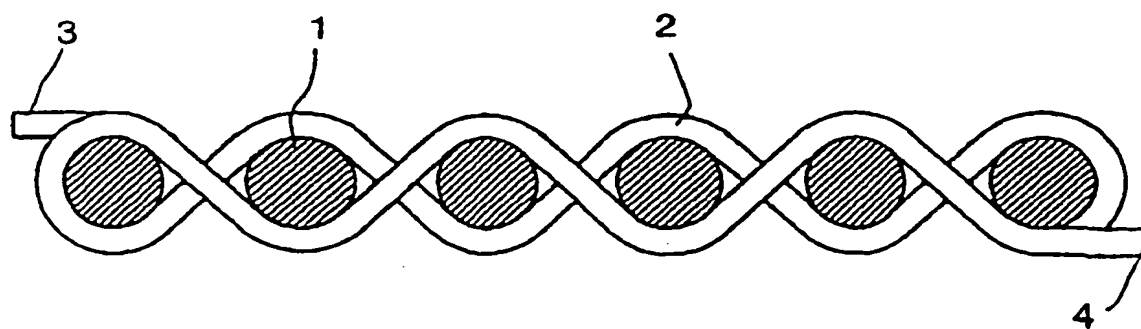
Figur 2:



Figur 3:

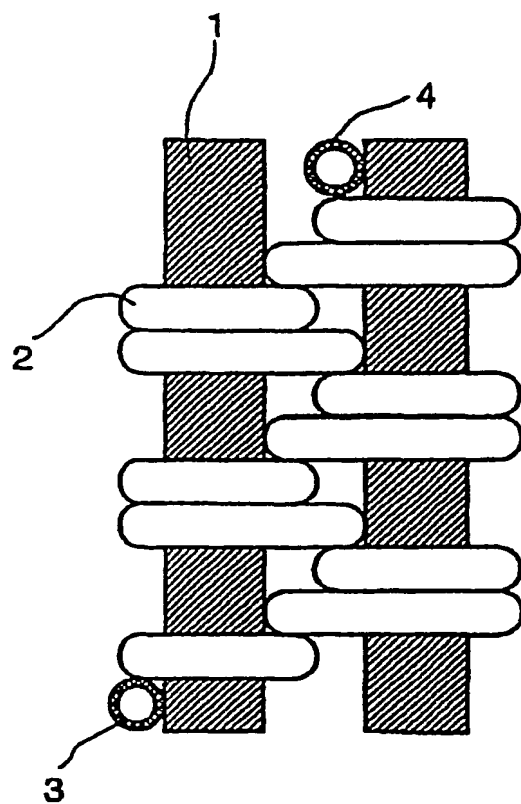


Figur 4:

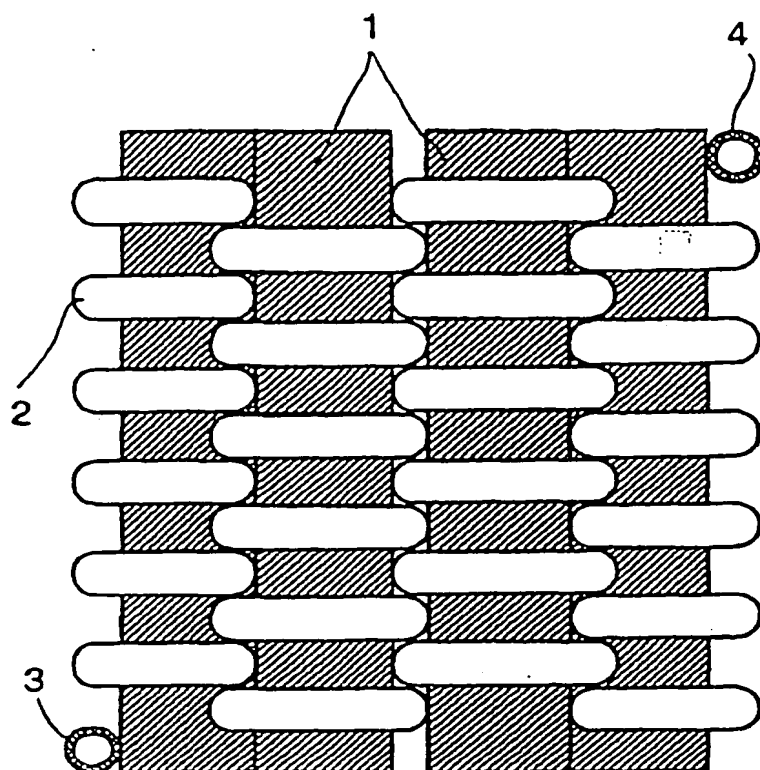


Figur 5:

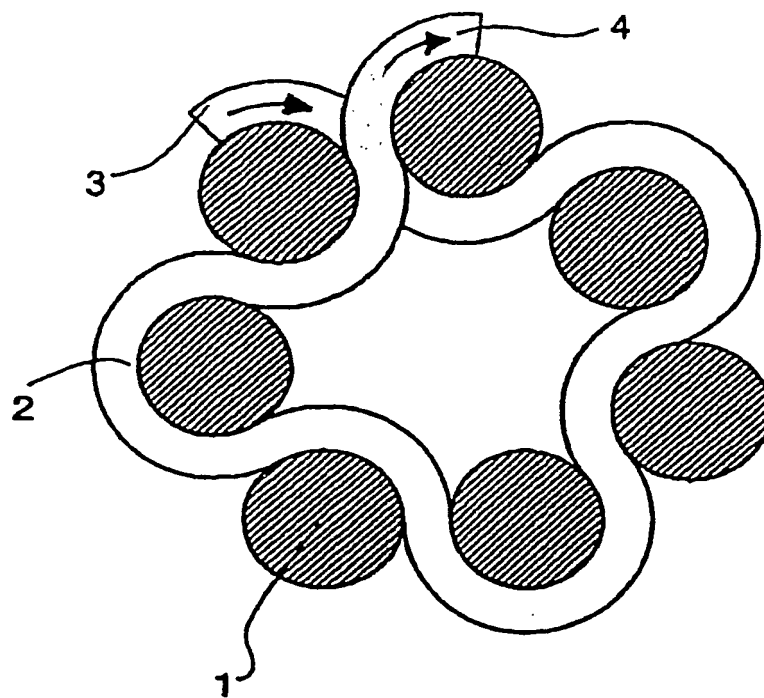
3 / 5



Figur 6:



Figur 7:



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Dezember 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/096964 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 10/10,
4/00, 2/01, 4/06, 4/12, 4/16, 10/08, 2/06

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/05731

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Mai 2002 (24.05.2002)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HÜFFER, Stephan**
[DE/DE]; Luitpoldstr. 19, 67063 Ludwigshafen (DE).
RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grün-
stadt (DE). **LANG, Gabriele** [DE/DE]; Eichendorffstr.
41, 68167 Mannheim (DE). **KREMESKÖTTER, Jens**
[DE/DE]; B 6.10, 68159 Mannheim (DE). **STÖCKEL-
MANN, Elmar** [DE/DE]; Westring 54, 67269 Grünstadt
(DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

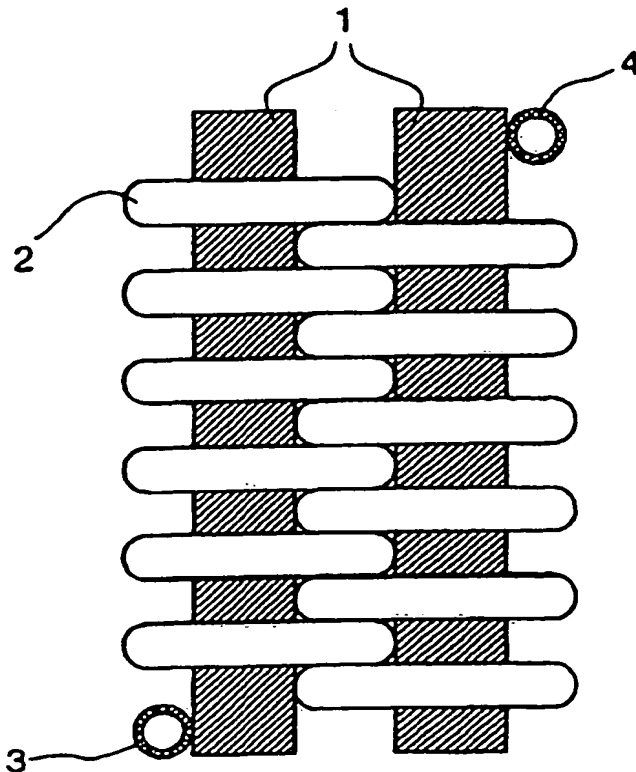
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 25 583.7 25. Mai 2001 (25.05.2001) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HOMOPOLYMERS AND COPOLYMERS OF ISOBUTENE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOMO- UND COPOLYMEREN DES ISOBUTENS



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing homopolymers and copolymers of isobutene by the continuous cationic polymerization of isobutene or mixtures of isobutene with ethylenically unsaturated comonomers in the presence of an initiator system comprising: i) a Lewis acid selected among covalent metal-halogen compounds and covalent semimetal-halogen compounds; ii) at least one aprotic organic compound (I) having at least one functional group (FG) which, under polymerization conditions, forms a carbocation or a cationogenic complex with the Lewis acid, in an organic solvent that is inert to the Lewis acid. The inventive method is characterized in that the polymerization is carried out in a tubular continuous flow reactor that has a number of bends with an alternating bending direction.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolymeren des Isobutens durch kontinuierliche kationische Polymerisation von Isobuten oder Mischungen von Isobuten mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren in Gegenwart eines Initiatorsystems umfassend: i) eine Lewis-Säure, ausgewählt unter kovalenten Metall-Halogen-Verbindungen und kovalenten Halbmetall-Halogen-Verbindungen, ii) wenigstens eine aprotische organische Verbindung I mit wenigstens einer funktionellen Gruppe FG, die unter Polymerisationsbedingungen mit der Lewis-Säure ein Carbokation oder einen kationogenen Komplex bildet in einem gegenüber der Lewis-Säure inerten

organischen Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in einem rohrförmigen Durchflussreaktor durchführt, der mehrere Krümmungen mit alternierender Krümmungsrichtung aufweist

WO 02/096964 A3



(74) **Anwälte:** KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstr. 4, 81679 München (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:**

18. September 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F10/10 C08F4/00 C08F2/01 C08F4/06 C08F4/12
 C08F4/16 C08F10/08 C08F2/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 713 883 A (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND) 29 May 1996 (1996-05-29) cited in the application the whole document	1-19
A	DE 196 34 450 A (BASF AG) 5 March 1998 (1998-03-05) cited in the application the whole document	1-19
A	EP 0 273 627 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 6 July 1988 (1988-07-06) the whole document	1-19
A	US 5 962 604 A (RATH HANS PETER) 5 October 1999 (1999-10-05) the whole document	1-19



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 March 2003

Date of mailing of the international search report

18/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Balmer, J-P

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0713883	A	29-05-1996	DE 69513623 D1	05-01-2000
			DE 69513623 T2	13-07-2000
			EP 0713883 A1	29-05-1996
			BE 1008739 A3	02-07-1996
			JP 8053514 A	27-02-1996
			WO 9533774 A1	14-12-1995
			US 5527870 A	18-06-1996
DE 19634450	A	05-03-1998	DE 19634450 A1	05-03-1998
			AU 4207597 A	19-03-1998
			BR 9711230 A	17-08-1999
			CN 1228717 A	15-09-1999
			DE 59702114 D1	07-09-2000
			WO 9808602 A1	05-03-1998
			EP 0944431 A1	29-09-1999
			JP 2000516851 T	19-12-2000
			US 6399031 B1	04-06-2002
EP 0273627	A	06-07-1988	BR 8706747 A	19-07-1988
			CA 1283997 A1	07-05-1991
			DE 3750126 D1	28-07-1994
			DE 3750126 T2	06-10-1994
			EP 0273627 A2	06-07-1988
			JP 2610461 B2	14-05-1997
			JP 63213505 A	06-09-1988
			KR 9508511 B1	31-07-1995
			US 4982045 A	01-01-1991
US 5962604	A	05-10-1999	DE 19520078 A1	12-12-1996
			AU 702804 B2	04-03-1999
			AU 6004896 A	30-12-1996
			BR 9609425 A	25-05-1999
			CA 2217848 A1	19-12-1996
			CZ 9703571 A3	13-05-1998
			DE 59603014 D1	14-10-1999
			WO 9640808 A1	19-12-1996
			EP 0830397 A1	25-03-1998
			ES 2137701 T3	16-12-1999
			HU 9801818 A2	30-11-1998
			JP 11506492 T	08-06-1999
			NO 975702 A	05-12-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	C08F10/10 C08F4/16	C08F4/00 C08F10/08 C08F2/01 C08F2/06 C08F4/06 C08F4/12
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 C08F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 713 883 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 29. Mai 1996 (1996-05-29) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-19
A	DE 196 34 450 A (BASF AG) 5. März 1998 (1998-03-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-19
A	EP 0 273 627 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 6. Juli 1988 (1988-07-06) das ganze Dokument	1-19
A	US 5 962 604 A (RATH HANS PETER) 5. Oktober 1999 (1999-10-05) das ganze Dokument	1-19
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. März 2003		18/03/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Balmer, J-P

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0713883	A	29-05-1996	DE 69513623 D1	05-01-2000
			DE 69513623 T2	13-07-2000
			EP 0713883 A1	29-05-1996
			BE 1008739 A3	02-07-1996
			JP 8053514 A	27-02-1996
			WO 9533774 A1	14-12-1995
			US 5527870 A	18-06-1996
<hr/>				
DE 19634450	A	05-03-1998	DE 19634450 A1	05-03-1998
			AU 4207597 A	19-03-1998
			BR 9711230 A	17-08-1999
			CN 1228717 A	15-09-1999
			DE 59702114 D1	07-09-2000
			WO 9808602 A1	05-03-1998
			EP 0944431 A1	29-09-1999
			JP 2000516851 T	19-12-2000
			US 6399031 B1	04-06-2002
<hr/>				
EP 0273627	A	06-07-1988	BR 8706747 A	19-07-1988
			CA 1283997 A1	07-05-1991
			DE 3750126 D1	28-07-1994
			DE 3750126 T2	06-10-1994
			EP 0273627 A2	06-07-1988
			JP 2610461 B2	14-05-1997
			JP 63213505 A	06-09-1988
			KR 9508511 B1	31-07-1995
			US 4982045 A	01-01-1991
<hr/>				
US 5962604	A	05-10-1999	DE 19520078 A1	12-12-1996
			AU 702804 B2	04-03-1999
			AU 6004896 A	30-12-1996
			BR 9609425 A	25-05-1999
			CA 2217848 A1	19-12-1996
			CZ 9703571 A3	13-05-1998
			DE 59603014 D1	14-10-1999
			WO 9640808 A1	19-12-1996
			EP 0830397 A1	25-03-1998
			ES 2137701 T3	16-12-1999
			HU 9801818 A2	30-11-1998
			JP 11506492 T	08-06-1999
			NO 975702 A	05-12-1997

